Über die Synthese der Acetone und über die Einwirkung der Oxychloride einbasischer Säuren auf Natriumamalgam.

Von August Freund.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingesendet von Herrn Prof. Dr. v. Pebal in Lemberg.)

Bekanntlich ist schon mehrfach [1]) die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Ketone Äther der Aldehyde seien. So wäre das Keton der Essigsäure Aldehyd, in dem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Diese Anschauungsweise findet ihren Ausdruck in den Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$$ [2])

Acetylwasserstoff (Aldehyd). Acetylmethyl (Aceton).

So sehr gerechtfertigt diese Ansicht nach den bis jetzt bekannten Bildungsweisen der Ketone auch sein mag, namentlich durch die Bildung intermediärer (gemischter) Ketone [Williamson [3]) und Friedel [4])], so wie durch die Arbeiten von Friedel über die Umwandlung der Essigsäure zu Methylalkohol [5]), dann über die Oxydation des Acetons zu essigsaurem Methyläther [6]), deren Resultate freilich von ihm selbst wieder theilweise in Zweifel gestellt worden sind [7]); so ist doch nicht zu leugnen, dass der Beweis für die

---

[1]) Chancel, Journ. d. Pharm. (3) XIII, p. 468. Gerhardt in seinem Lehrbuch der or. Chemie. Vgl. Löwig, Poggendorff's Ann. Bd. L, p. 299 und Städeler, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXI, p. 289.

[2]) C = 12, H = 1, O = 16, Cl = 35·5.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 86.

[4]) Compt. rend. T. XLV, p. 1013—1016 und T. XLVII, p. 552—554.

[5]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1165.

[6]) Compt. rend. T. XLVII, p. 921.

[7]) Compt. rend. T. XLVII, p. 973.

Richtigkeit derselben in schlagender Weise erst durch directe Bildung dieser Körper geführt werden könne.

Von der Ansicht ausgehend, dass man die Oxychloride einbasischer organischer Säuren als Aldehyde betrachten könne, in denen das eine Atom typischen Wasserstoffs gegen Chlor ausgetauscht ist, wofür die Thatsache spricht, dass durch Einwirken von Chlor auf Aldehyd, wie dies Wurtz [1]) gezeigt hat, Chloracetyl erhalten werden kann, sah ich in den Chloriden sauerstoffhältiger Radicale ein Mittel für die synthetische Darstellung der Ketone: man brauchte nur das Chlor gegen ein Alkoholradical auszutauschen. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl müsste, vorausgesetzt dass die obige Ansicht richtig sei, das Keton der Essigsäure nach folgender Gleichung gebildet werden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right\}$$ [2])

Chloracetyl — Zinkmethyl — Acetylmethyl — Chlorzink

Herr Prof. von Pebal veranlasste mich diesen Gedanken durch nachstehende Versuche zu prüfen, welche ich unter seiner Leitung im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt habe.

Da ich augenblicklich über eine grössere Menge von Methylalkohol, behufs der Darstellung von Zinkmethyl, nicht verfügen konnte, und es mir überhaupt erst nur darum zu thun war, die Reaction kennen zu lernen, so stellte ich mir vorläufig eine kleine Menge von Zinkäthyl nach der von Frankland [3]) angegebenen Methode dar, nur mit dem Unterschiede, dass ich mich statt des Frankland'schen kupfernen Apparates (der mir leider nicht zu Gebote stand) zugeschmolzener gläserner Röhren bediente. Auf diese Art

---

[1]) Ann. Ch. Phys. (3) XLIX, 58.

[2]) Eben mit dem Niederschreiben dieses Aufsatzes beschäftigt, fällt mir die Notiz von Chiozza, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 233, in die Hand, worin derselbe die gleiche Idee zur Darstellung der Ketone aus den Oxychloriden organischer Säuren ausspricht. Da jedoch Chiozza diese Idee, die übrigens, nach der schon vor ihm durch Andere ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Ketone, überaus nahe liegt, seit dieser Zeit nicht verwirklicht hat, und zwar, nach seiner eigenen Bemerkung, wahrscheinlich der Schwierigkeit wegen, welche mit der Darstellung von Metallverbindungen der Alkoholradicale verknüpft ist, so nehme ich keinen Anstand, meine in dieser Richtung angestellten Versuche zu veröffentlichen.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 28.

beschickte ich drei Röhren, jede mit 40 Gramm wohlgetrocknetem und möglichst fein granulirtem Zink nebst 20 Gramm Jodäthyl, welches zuvor mit dem gleichen Volum alkoholfreien Äthers gemischt und dann über wasserfreier Phosphorsäure vollends entwässert war, erhitzte selbe durch einen ganzen Tag im Ölbade auf 130° C. und destillirte dann deren Inhalt nach einander in die mit trockener Kohlensäure angefüllte und durch Schnee gekühlte Vorlage [1]). Hierauf wurde die zur Destillation dienende Verbindungsröhre aus dem Tubulus der Retorte herausgenommen, und dafür eine mit der entsprechenden Menge [2]) von Chloracetyl gefüllte, oben mit einer mittelst eines Quetschhahns verschliessbaren Kautschukröhre verbundene und durch einen zuvor wohlgetrockneten Kork gesteckte Pipette eingesetzt.

Ich liess nun durch Öffnen des Hahns einige Tropfen Chloracetyl zufliessen. Anfänglich war die Reaction ruhig, und der Retorteninhalt färbte sich nur schwach gelblich; als ich jedoch darauf eine etwas grössere Menge von Chloracetyl zufliessen liess, wurde die Reaction äusserst stürmisch, der Retorteninhalt färbte sich dunkelroth, und nur völliges Einbetten der Retorte in Schnee konnte die Reaction etwas mildern. Bei dieser stürmischen Reaction ging ein nicht unbedeutender Theil meiner Verbindung verloren. Nach beendigter Reaction wurde der Retorteninhalt (eine homogene, rothe, dickliche Flüssigkeit) mit Wasser vermischt, wobei er sich in zwei Schichten trennte. Die obenauf schwimmende roth gefärbte enthielt das Product der Einwirkung nebst dem bei der stürmischen Reaction nicht vollends verflüchtigten Äther; sie wurde abgehoben und, da bei nachheriger Destillation der unteren, wässerigen, Chlorzink enthaltenden, ebenfalls roth gefärbten Flüssigkeit noch ein Theil meiner Verbindung als im Destillate obenauf schwimmende ölige Schichte erhalten wurde, mit letzterer vermischt, hierauf mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, um das anhängende im Überschuss zugesetzte Chloracetyl zu entfernen, endlich über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Als Destillirapparat diente eine unten zugeschmolzene, zu einer eiförmigen Erweiterung aufgeblasene Glasröhre,

---

[1]) Beim Abbrechen der Spitze entwich keine bedeutende Gasmenge.

[2]) Die Menge des Chloracetyls wurde aus dem verbrauchten Zink berechnet.

an die seitlich, etwa 2 Zoll über der Erweiterung, eine enge Röhre angeschmolzen war, welche mit einem kleinen Liebig'schen Kühler verbunden wurde. Das Thermometer war so durch die obere Öffnung der Röhre mittelst eines durchbohrten Korkes gesteckt, dass das Quecksilbergefäss etwas unter die seitliche, in die engere Röhre mündende Öffnung zu stehen kam. Die Flüssigkeit begann etwas über 60° C. zu sieden. Als die Temperatur auf 85° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das bis 105° C. übergegangene besonders aufgefangen. Ich musste glauben, dass innerhalb dieser Grenzen der Siedepunkt meiner Verbindung liegen müsse, indem das isomere Butyral Chancel's bei 95° C. siedet, und (da die isomeren Äther gleiche Siedepunkte haben) man ein Gleiches auch für diese Körper annehmen kann.

Es wurde denn auch ein Theil von der zwischen 85°—105° C. destillirten Portion zur Analyse verwendet. Über 105° C. ging nur eine ganz unbedeutende Menge Flüssigkeit über. 0·3539 Grm. der zwischen 85°—105° C. siedenden Flüssigkeit gaben bei der Analyse [1]) 0·861 Grm. Kohlensäure und 0·3453 Grm. Wasser. Daraus ergibt sich:

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	66·66	66·34
H_8	8	11·11	10·84
O	16	22·23	22·82
	72	100·00	100·00

Diese Zahlen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung.

Bei der geringen Menge der Substanz, welche nach der vorausgegangenen Reinigung und Entwässerung übrig geblieben war, um der fractionirten Destillation unterworfen zu werden, darf es nicht befremden, dass eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte nicht erhalten werden konnte; doch scheint aus dem Resultat der Analyse deutlich hervorzugehen, dass die Reaction in dem vorausgesetzten Sinne stattgefunden habe.

In diesem Falle nach der Gleichung:

---

[1]) Die in einem zugeschmolzenen Kügelchen eingeschlossene Substanz wurde mit Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre gebracht und nach dem Zersprengen des Kügelchens verbrannt; hierauf wurde Sauerstoff aus einem Gasometer zugeleitet, und schliesslich der Sauerstoff durch atmosphärische Luft verdrängt.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Chloracetyl — Zinkäthyl — Acetyläthyl — Chlorzink

Ob dieser Körper wirklich ein Keton sei, konnte in Anbetracht der geringen Menge Substanz vorläufig nicht ermittelt werden. Ich bin augenblicklich mit der Darstellung einer grösseren Menge dieses Körpers beschäftigt, und beabsichtige auf ähnliche Art das Propion (Keton der Propionsäure) so wie auch das Aceton (Keton der Essigsäure) darzustellen, um die Eigenschaften dieser Körper mit jenen der auf gewöhnliche Weise dargestellten Ketone vergleichen zu können.

Die ausgezeichneten Arbeiten von Gerhardt über die Oxychloride der einbasischen Säuren, so wie über die Anhydride derselben haben es ausser Zweifel gestellt, dass auch Verbindungen existiren können, welche zu den Aldehyden in einem ähnlichen Verhältnisse stehen wie die Anhydride zu den Säuren. Ich meine hier die fälschlich s. g. (sauerstoffhältigen) Radicale. Zum Beispiele:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} \text{ zu } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} \text{ wie } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O \text{ zu } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Acetyl — Acetylwasserstoff — Essigsäureanhydrid — Essigsäure

In der That ist es Chiozza[1]) gelungen, das Cumyl darzustellen, indem er Cumylkalium auf Chlorcumyl einwirken liess. Auf Anregung von Prof. v. Pebal stellte ich Versuche an, welche die Darstellung der sogenannten Säureradicale aus der Essigsäurereihe zum Zwecke hatten. Ich vermuthete, dass durch Einwirkung von Natrium auf das Oxychlorid einer einbasischen Säure Chlornatrium und die entsprechende Natriumverbindung gebildet werden könne, welche letztere, auf ein weiteres Molecul von Oxychlorid einwirkend, abermals Chlornatrium und das sogenannte Säureradical bilden könne, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} R' \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix}\right\}$$

Meinen ersten Versuch stellte ich mit Chloracetyl an, welches nach der Methode von Béchamp dargestellt war. Da jedoch Natrium

---

[1]) Compt. rend. XXXV, 225.

allein auf Chloracetyl bei gewöhnlichem Luftdruck, selbst in der Wärme nicht einwirkte, so bediente ich mich des Natriumamalgams, welches auf 90 Theile Quecksilber 10 Theile Natrium enthielt und leicht zu pulvern war. Doch auch mit diesem bin ich zu keinem günstigen Resultate gelangt. Denn bringt man in Chloracetyl selbst fein gepulvertes Natriumamalgam, so wirken dieselben auf einander nicht ein, und verfährt man umgekehrt so, dass man zu feingepulvertem Amalgam Chloracetyl tropfenweise zufliessen lässt, ohne dabei das Gefäss, in dem das Amalgam sich befindet, zu kühlen, so ist die Reaction äusserst heftig, von starker Wärmeentwickelung begleitet, und es treten brenzlich riechende harzartige [1]) Producte auf; kühlt man ab, so ist abermals keine Einwirkung wahrzunehmen.

Nachdem ich selbst durch vielfach modificirte Versuche mit dem Chloracetyl zu keinem günstigen Resultat gelangen konnte, so versuchte ich die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorbutyryl. Auch dieses war nach Béchamp dargestellt. Ich brachte in eine trockene untubulirte Retorte 30 [2]) Grm. Chlorbutyryl und trug nach und nach durch den Hals derselben ein die äquivalente Menge von Natrium enthaltendes Amalgam in ganz kleinen Portionen ein (etwa einen halben Gramm Amalgam auf einmal). Hiebei muss ich bemerken, dass namentlich mit dem Zusatz der letzten Portionen Vorsicht zu gebrauchen ist, und nicht eher eine neue Portion von Amalgam zugesetzt werden darf, bevor die vorhergehende ganz eingewirkt hat, denn sonst wird die Reaction äusserst heftig, und es treten ebenfalls brenzliche Producte auf.

Bei jedesmaligem Zusatz von Amalgam war eine deutliche Einwirkung bemerklich, der Retorteninhalt erwärmte sich, und das Quecksilber wurde in kleinen Kügelchen abgeschieden. Wurde die Reaction zu heftig, was namentlich dann eintrat, wenn eine etwas grössere Menge von Amalgam eingetragen wurde, so mässigte ich sie durch Eintauchen der Retorte in kaltes Wasser.

Nachdem alles für diesen Versuch bestimmte Amalgam zugesetzt war, stellte der Retorteninhalt eine teigige Masse dar, in der neben

---

[1]) Ähnliches bemerkte auch Gerhardt, vgl. Jahresber. f. 1852, S. 445, als er Chloracetyl mit Zink in verschlossenen Röhren erwärmte.

[2]) Eine grössere Menge auf einmal anzuwenden ist nicht rathsam, weil man sonst die Reaction nicht recht in seiner Gewalt hat.

Quecksilber und dem gebildeten Chlornatrium auch deutlich Krystalle zu sehen waren, die mir nicht Chlornatrium zu sein schienen, deren Natur ich jedoch vorläufig noch nicht ermittelt habe; der Geruch nach Chlorbutyryl war verschwunden und ein nicht unangenehmer apfelartiger stellte sich ein.

Die Masse wurde nun aus dem Ölbade bei allmählich auf 260° C. gesteigerter Temperatur destillirt. Nach beendigter Destillation blieb in der Retorte Quecksilber und ein schmutziggelb gefärbtes Pulver, aus welchem nach Behandlung mit Wasser eine ölige, bräunlich gefärbte Flüssigkeit abgeschieden wurde, deren Geruch jedoch von dem des Destillats nicht verschieden war. Da ich fürchten musste, dass bei der hohen Temperatur ein Theil der Substanz zerlegt werden könnte, so zog ich es vor, die nachfolgenden neuen Portionen, ohne erst abzudestilliren, sogleich mit Wasser zu behandeln. Es schied sich auch in dem Falle ein nur schwach gelblich gefärbtes, obenauf schwimmendes Öl ab, welches abgehoben, mit dem durch Destillation erhaltenen vermischt und hierauf mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt wurde, um allenfalls der Einwirkung entgangenes Chlorbutyryl zu entfernen. Ich erhielt auf diese Art eine neutrale Flüssigkeit, welche zur Entwässerung mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengestellt, dann von letzterem in eine kleine tubulirte Retorte abgegossen, und mit eingesenktem Thermometer destillirt wurde. Das Chlorcalcium musste vor der Destillation entfernt werden, da mich ein früherer Versuch gelehrt hatte, dass diese Substanz bei einer Temperatur siedet, bei welcher das Chlorcalcium Wasser abgibt, und anderseits, dass die Substanz bei Gegenwart von Chlorcalcium während der Destillation theilweise zerlegt wird. Die Flüssigkeit begann bei etwa 150° C. zu sieden, der Siedepunkt stieg jedoch rasch auf 250° C., wo er einige Zeit stationär zu bleiben schien; hier wurde die Vorlage gewechselt und die bis 260° C. übergegangene Portion besonders aufgefangen; von 260° — 275° C. ging der Rest über, und es blieb in der Retorte nur ein kleiner Rückstand eines braunen dickflüssigen Öls.

Auch hier hatte ich es mit einer geringen Menge von Substanz zu thun und musste demnach verzichten, mir für die Analyse eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt durch fractionirte Destillation zu verschaffen.

Da die zuerst übergegangene Portion sich schnell dunkel färbte, überdies einen zu sehr schwankenden Siedepunkt hatte, so verwendete ich von der zweiten nur gelblich gefärbten Portion, und um auch von der Zusammensetzung des letzten Destillats, welches noch etwas dunkler gefärbt war als das zweite, einen Begriff zu bekommen, auch von diesem, zur Analyse.

I. 0·424 Grm. der zwischen 250° — 260° C. siedenden Flüssigkeit gaben bei der Analyse 1·0592 Grm. Kohlensäure und 0·382 Grm. Wasser.

II. 0·452 Grm. der zwischen 260°—275° C. siedenden Portion gaben 1·1424 Grm. Kohlensäure und 0·4123 Grm. Wasser.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_8H_{14}O_2$
C	68·16	68·92	67·60
H	10·00	10·13	9·86
O	21·84	20·95	22·54
	100·00	100·00	100·00

Die gefundene Zusammensetzung stimmt mit der berechneten ziemlich nahe überein.

So wenig ich diese Resultate zur Entscheidung der Frage als massgebend betrachte, so scheint es doch, dass die Reaction nach folgendem Schema stattgefunden habe:

$$2\left\{\begin{matrix} C_4H_7O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Clorbutyryl Natrium Butyryl Chlornatrium

Entscheidend wäre hier die Dampfdichte gewesen. Bei einem Versuch jedoch, dieselbe zu bestimmen, blieb, nachdem ich die Substanz auf 270° C. erhitzt, und, als keine Dämpfe mehr entwichen, die Spitze des Ballons zugeschmolzen hatte, nach dem Herausnehmen aus dem Ölbade, ein Theil der Substanz als braungefärbter Rückstand im Ballon, und veranlasste mich zu glauben, dass bei dieser Temperatur die Substanz schon zerlegt wird.

Ich bin augenblicklich mit der Darstellung einer grösseren Menge von Buttersäure beschäftigt, und behalte mir vor, durch weitere Versuche die Frage zur Entscheidung zu bringen.